RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre **1911.**

Chimica. — *Sulle due forme del decaidro-β-naftolo (Un caso particolare di stereochimica).* Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

In seguito ad alcune ricerche, che già da alcun tempo mi ero proposto di intraprendere e che vennero ritardate per cause da me indipendenti, mi era indispensabile avere a disposizione una certa quantità di decaidro-β-naftolo puro. Mi rivolsi perciò alla cortesia, già altra volta sperimentata, del capitano dott. Wladimir Ipatiew: egli ebbe ad inviarmi buona quantità di tale prodotto ottenuto col suo processo di idrogenazione in presenza di nickel e sotto forte pressione di idrogeno (1). Mi sento in dovere quindi di porgergli i miei ringraziamenti più vivi.

Per le esperienze, che mi proponevo di fare, dovevo conoscere in modo sicuro il punto di fusione del decaidro-β-naftolo, poichè, come risulta dalla letteratura, questa sostanza fu preparata a breve distanza di tempo da Leroux (2) e da Ipatiew (3). Il primo l'ottenne idrogenando il β-naftolo in presenza di nickel secondo il metodo di Sabatier e gli assegnò il punto di fusione 75° e quello di ebollizione di 238°; il secondo invece lo preparò sotto pressione, come è accennato dianzi, e gli assegnò il punto di fusione

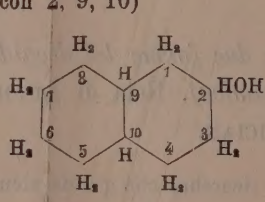
(1) Ber. d. d. Ch. Ges. *40*, 1288 (1907).
(2) Compt. Rend. *140*, 590 (1905).
(3) Loc. cit.

99-100° e quello di ebollizione 242-244°. Nella purificazione del prodotto avuto dalla cortesia del capitano Ipatiew ebbi occasione di accertare che in esso sono contenute le due forme sopradette, le quali possono separarsi solo in seguito ad un lento processo di cristallizzazione frazionata (vedi particolari nella parte sperimentale).

I due prodotti isolati e convenientemente purificati per cristallizzazione dall'etere di petrolio, mostrano rispettivamente i caratteri attribuitigli dai due autori. L'uno fonde a 75°, l'altro a 103°: entrambi hanno la stessa composizione centesimale, come risulta, oltre che dalle analisi degli autori citati, anche da quelle più sotto riportate: entrambi posseggono in acido acetico la stessa grandezza molecolare e cioè quella corrispondente al decaidronaftolo; entrambi sono stabili al permanganato potassico a freddo, sia in soluzione neutra sia in soluzione acida, ciò che esclude trattarsi in un caso di un prodotto meno idrogenato per rispetto all'altro.

Stabilita così l'esistenza di due forme per il decaidro-β-naftolo vediamo quale ne sia la causa.

Nella idrogenazione completa del β-naftolo vengono a costituirsi nella molecola del decaidroderivato tre atomi di carbonio asimmetrici tra loro disuguali (quelli segnati con 2, 9, 10)



Dalla teoria generale si rileva subito che gli isomeri possibili devono essere $2^3 = 8$, e cioè quelli corrispondenti allo schema seguente:

	A		B		C		D	
C 9	+	+	−	−	+	+	−	−
C 10	+	+	−	−	−	−	+	+
C 2	+	−	+	−	+	−	+	−
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*

Però non tutti questi isomeri prevedibili teoricamente possono esistere, poichè i due atomi di carbonio asimmetrico 9 e 10 fanno parte contemporaneamente di due nuclei e quindi si trovano legati nella molecola del decaidronaftolo in modo analogo a quello già messo in rilievo in questo stesso Laboratorio da Piccinini (1) a proposito delle proprietà ottiche del nucleo granatanico e tropanico, da Aschan (2) a proposito della stereochimica dei sistemi ciclici, e poco più tardi dallo Skraup (3).

(1) Gazz. Ch. It. *30*, I, 125 (1900).
(2) Liebig's Ann. *316*, 204 (1901).
(3) Ber. d. d. Ch. Ges. *35*, 3981 (1902).

E però gli atomi di carbonio 9 e 10 devono sempre avere configurazione opposta, ciò che fa sì che gli isomeri appartenenti ai tipi A e B non possono esistere.

È evidente che si giunge ad eliminare le costituzioni A e B solo se si esclude l'esistenza di anelli contorti, cioè se si ammette che tutti gli atomi di carbonio facenti parte di un dato segmento di ciclo giacciono in un piano; finora il numero di isomeri osservato per i composti omociclici conduce alla conclusione che non possono esistere altro che anelli piani. L'esistenza di anelli contorti può ammettersi solo in casi del tutto particolari, come in composti di natura anidridica (es. anidridi di acidi transidroftalici [1]).

Le quattro configurazioni possibili e, f, g, h sono tra loro due a due antipodi ottici e precisamente e è l'antipodo di h, ed f di g per cui potranno unirsi fra loro a costituire i due racemi.

Secondo la teoria quindi le due forme del decaidro-β-naftolo fondenti rispettivamente a 75° e 103° sarebbero da considerarsi come due racemi, che attendono la scissione nei loro antipodi ottici.

È chiaro che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano tutti i derivati monosostituiti della decaidronaftalina, sia che essi derivino per sostituzione in posizione α, sia in posizione β (es. l'α-decaidronaftolo, le α- e β-decaidronaftilamine ecc.); come pure parecchi derivati bisostituiti della stessa decaidronaftalina (es. i naftandioli o decaidronaftilglicoli e i dibromonaftani di Leroux [2]) nei quali ultimi l'asimmetria generale della molecola si modifica per la presenza di un quarto atomo di carbonio asimmetrico, che può rendere asimmetricamente uguali i due atomi di carbonio 9 e 10. Così pure possono presentare la stessa asimmetria alcuni derivati della naftalina non completamente idrogenata. In generale, mostrano tale asimmetria tutte le sostanze che contengono due atomi di carbonio legati fra loro sia direttamente per una valenza, sia per una catena o ponte a più atomi [3], ed aventi altre due valenze impegnate in nuclei fra loro disuguali sia per costituzione che per configurazione.

Sarà còmpito di una prossima Nota il raccogliere dalla letteratura i principali dati sperimentali i quali si accordano colla teoria.

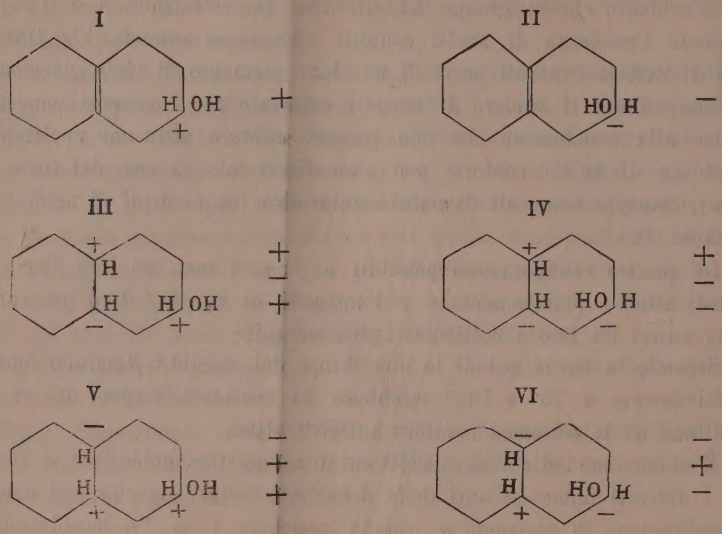
Gli isomeri del decaidronaftolo prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione; e però negli schemi I, II, che sono l'immagine speculare l'uno dell'altro ed appartengono alla serie *cis* e *trans*, non è indifferente se l'idrogeno rompe il legame doppio a destra o a sinistra. Le configurazioni III, IV, V, VI che ne risul-

(1) P. Jacobson, Ber. d. d. Ch. Ges. *35*, 3984 (1902).

(2) Ann. de Chimie et de Physique (8), *21*, 477, 495 (1910).

(3) In casi speciali questo ponte deve soddisfare a condizioni particolari.

tano, rappresentano quelle spettanti ai varî decaidro-β-naftoli stereoisomeri capaci di esistere:



È degno di essere menzionato il fatto che se il gruppo alcoolico secondario del decaidonaftolo (α opp. β) subisce l'ossidazione a gruppo chetonico, scompare l'atomo di carbonio asimmetrico, che occupa la posizione 1 o 2, ma rimangono i due centrali 9 e 10, i quali, sebbene posseggano configurazione opposta, possono ancora dar luogo a due naftanoni isomeri attivi e antipodi, perchè sono fra loro diversamente asimmetrici.

Come si vede la stereochimica dei derivati della decaidronaftalina è identica a quella dei derivati del canfano.

Parte sperimentale

(in collaborazione col laureando sig. Giacomo Recusani).

Il prodotto della idrogenazione del β-naftolo, avuto dal capitano Ipatiew, si presentava come una massa cristallina bianca translucida. Esso non venne preso in esame, per ragioni indipendenti dalla nostra volontà, che dopo un anno e mezzo circa: in questo frattempo venne conservato in vaso chiuso ed al buio, però si notò che esso aveva assunto un lieve color giallo e che si era separato in due strati, uno solido pastoso, l'altro oleoso, gialliccio, denso. Non fu possibile procedere alla separazione per filtrazione causa la pastosità della parte cristallina, per cui si sottopose a distillazione frazio-

nata nel vuoto. Tutto il prodotto bolliva tra 125-127° a 13-14^{mm}. Ripetuto il frazionamento si separarono le tre porzioni:

I)	p. eboll.	135°	a 23-24^{mm}
II)	»	136°	»
III)	»	136-137°	»

La frazione III cominciò a separare dopo due giorni, cristalli bianchi esili, che vennero raccolti su filtro e lavati con etere di petrolio. Fondevano a 100° circa. Le frazioni I e II invece non separarono materia cristallina neanche dopo prolungato riposo. In miscele frigorifere il liquido si fece sempre più denso: in miscela di anidride carbonica ed etere tutta la sostanza si rapprese in massa solida vetrosa trasparente.

Potemmo separare altra sostanza cristallina solo aggiungendo etere di petrolio bollente a 30-70° al liquido oleoso e lasciando a lungo la miscela a — 30-40°. Ripetendo molte volte questo trattamento ottenemmo varie porzioni cristalline, di cui alcune fondevano tra 65-73°, altre tra 80-90°.

Tutte le porzioni fondenti sotto i 75° vennero ripetutamente cristallizzate dall'etere petrolico: si ebbero cristalli ben sviluppati, appiattiti e trasparenti, fondenti a 75°. Dalle porzioni fondenti sopra 80° si ebbero nello stesso modo cristalli prismatici, filiformi, soffici, bianchissimi dal p. f. 103°.

Le due specie di cristalli sono un po' solubili a caldo nell'acqua e ricristallizzano per raffreddamento, abbastanza solubili a caldo in etere di petrolio, solubilissime in alcool, in acido acetico e negli ordinarî solventi organici. In generale i cristalli fondenti a 103° sono meno solubili di quelli fondenti a 75°.

L'analisi elementare diede i valori seguenti:

	Calcolato per $C_{10}H_{18}O$	Trovato	
		Sostanza fondente 75°	Sostanza fondente 103°
C	77.92	78.10	77.81
H	11.68	11.80	11.85

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente in acido acetico, diede il risultato seguente:

	Concentrazione	Abbassamento Δ	Peso molecolare	
p. f. 75°	0.8606	0°.215	156.1	$C_{10}H_{18}O = 154$
	1.8010	0°.48	146.3	
p. f. 103°	1.103	0°.265	162.3	
	2.150	0°.58	144.6	

La stabilità al permanganato potassico è uguale per entrambi: essi sono stabili sia in soluzione neutra che in soluzione acida.

Chimica. — *La fototropia negli idrazoni del furfurolo* [1]. Nota di L. Santi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Dalle ricerche fino ad oggi eseguite nel campo degli idrazoni da M. Padoa e F. Graziani [2] risulta che il fenomeno della fototropia non si osserva altro che in composti ottenuti dalla condensazione di idrazine aromatiche con aldeidi pure aromatiche; ma le otto aldeidi prese in considerazione dai suddetti autori (aldeide benzoica, aldeide anisica, piperonalio, aldeide cinnamica, cuminolo, aldeide *p*-toluica, vanillina e aldeide salicilica) contengono tutte l'anello a sei atomi di carbonio. Ora, siccome gli studî sopra accennati, unitamente a quelli di H. Stobbe rispetto ai fulgidi [3], hanno messo in chiaro che vi è una relazione certa fra la costituzione e la fototropia, così mi è sembrato non privo d'interesse il ricercare se questo fenomeno sia una proprietà caratteristica degli idrazoni derivanti da aldeidi che contengono l'anello benzenico, oppure se possa verificarsi anche negli idrazoni di aldeidi appartenenti ad altre serie.

A questo scopo ho cominciato col rivolgere la mia attenzione agli idrazoni del furfurolo, il quale, come è noto, deriva dal furano in cui un idrogeno in posizione α è sostituito dal residuo aldeidico. Questa aldeide si differenzia dunque per due ragioni dalle altre in precedenza usate, poichè contiene un anello *pentatomico* ed *eterociclico*. Ora dalle mie ricerche è risultato che questo anello *permette la fototropia*, il che del resto sta a provare ancora una volta la stretta analogia che corre fra i derivati del benzolo e quelli del furano. Però negli idrazoni del furfurolo la fototropia è alquanto più debole che nei corrispondenti idrazoni della benzaldeide.

Dei quattro composti che mi è stato possibile ottenere puri, due non sono fototropi (fenil, e α-naftilidrazone) e gli altri due lo sono debolmente (β-naftil, e *p*-tolilidrazone). Come si vede, anche in questi composti è rispettata la regola trovata da M. Padoa e F. Graziani [4], secondo la quale gli idrazoni che hanno dei sostituenti alchilici od aromatici nel nucleo idrazinico in posizione *orto* rispetto all'azoto (α-naftilidrazone) non possono essere fototropi; mentre le sostituzioni in posizione *meta* o *para* (β-naftil, e *p*-tolilidrazone) permettono la fototropia.

Degli idrazoni seguenti, i primi due sono stati ottenuti sospendendo l'idrazina nell'acqua, sciogliendola in acido acetico ed aggiungendo a goccia

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica gen. della R. Univer. di Bologna.
[2] Questi Rendiconti, 1909, II, 269, 559; 1910, I, 489; II, 193.
[3] Liebig's Annalen, *359*, 1 (1908).
[4] Questi Rendiconti, loc. cit.

a goccia il furfurolo; gli ultimi due invece sono stati preparati sospendendo in acqua il cloridrato dell'idrazina, aggiungendo acetato sodico e infine l'aldeide. Nell'uno e nell'altro caso agitando si separa l'idrazone solido.

1. *Fenilidrazone.* — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_6H_5$.

È stato preparato per la prima volta da E. Fischer [1] il quale lo purificava cristallizzandolo più volte da una miscela di etere e ligroina. Io ho trovato più conveniente seguire le prescrizioni di G. Minunni [2] cristallizzandolo dall'alcool, dal quale si ottiene in fogliette debolmente gialliccie che fondono a 96°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	15,05	15,10

Non è fototropo.

2. *α-naftilidrazone.* — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_{10}H_7$.

Non mi risulta che sia mai stato preparato. A differenza degli altri idrazoni si forma assai lentamente, e dopo parecchie ore di riposo si separa in aghetti di color giallo-bruno. È straordinariamente solubile anche a freddo in alcool, etere, benzolo, cloroformio ed acido acetico glaciale; quasi insolubile in ligroina. Sono riuscito ad ottenerlo puro sciogliendolo in etere, bollendo a lungo la soluzione eterea con carbone animale e seccandola con cloruro di calcio; quindi aggiungendo un ugual volume di ligroina e distillando via la maggior parte dell'etere. Già a caldo comincia a separarsi in prismetti durissimi di color giallo-canarino. Fonde a 110°,5. Si altera abbastanza rapidamente imbrunendo.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,98

Non è fototropo.

3. *β-naftilidrazone.* — $C_4H_3O . CH = N . NH . C_{10}H_7$.

Non ancora noto. Come il precedente è solubilissimo nella maggior parte dei solventi organici. Operando come è stato detto per l'α-naftilidrazone si ottiene in aghetti di color giallo-chiaro. Fonde a 137°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,92

(1) Liebig's Annalen, *190*, 137 (1878).

(2) Gazzetta chimica italiana. XXVII, II, 232 (1897).

È fototropo, ma assai lento a colorarsi. Occorrono parecchi minuti al sole per ottenere un color roseo accentuato. Al buio si scolora quasi interamente in una settimana (non è possibile osservare un completo scoloramento, perchè questa sostanza tende ad alterarsi imbrunendo). Il punto di scoloramento giace intorno a 120°.

4. p-*tolilidrazone*. — $C_4H_3O \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Non ancora preparato in precedenza. Solubilissimo come gli altri nei comuni solventi. Dall'alcool diluito si ha in polvere cristallina di color giallo chiaro. Fonde a 100°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	14,03	14,19

È debolmente fototropo; impiega parecchi minuti al sole per passare da giallo-chiaro a roseo-pallido. Si scolora fra 70° e 75°. Al buio retrocede in quattro o cinque giorni. All'aria si altera facilmente imbrunendo.

Ho tentato pure di preparare l'*orto* e il *meta* tolilidrazone e l'1, 3, 4 xililidrazone, ma per quanto io abbia variato le condizioni d'esperienza, ho sempre ottenuto delle sostanze oleose, da cui non mi è stato possibile separare alcun prodotto cristallino.

Continuerò queste ricerche prendendo in esame aldeidi appartenenti ad altre serie.

Chimica. — *L'essenza del Bupleurum fruticosum* Linn (1). Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrisp. L. Balbiano.

L'essenza del Bupleurum fruticosum Linn.

Si riprese quest'anno l'estrazione e lo studio sistematico dell'essenza del *Bupleurum fruticosum*, iniziato l'anno scorso da uno di noi e G. Sanna.

La pianta che ci fornì l'essenza, proveniva da Laconi, in provincia di Cagliari, alle falde del Gennargentu, ove cresce in abbondanza, in luoghi umidi e ombrosi.

L'essenza fu estratta dalle parti aeree della pianta, separatamente per ogni singolo membro, e cioè i rami giovani, le foglie, i fiori ed i rami. Ci servimmo, a tale scopo, di un alambicco tipo Charante, opportunamente adat-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

tato. La caldaia, contenente la parte da estrarre, aveva la capacità di litri cinquanta circa e poteva contenere da dieci a dodici chilogrammi di foglie. Il suo cappello, a mezzo di un lungo collo, comunicava con un serpentino immerso in acqua fredda corrente; nell'interno penetrava un tubo la di cui estremità giungeva sino al fondo e comunicava a sua volta con una caldaia generatrice di vapore d'acqua alla pressione di un'atmosfera e mezza.

Il recipiente esternamente era riscaldato a bagnomaria.

L'estrazione si compiva in due o tre ore, mentre che, lavorando a pressione ordinaria, occorrevano ventiquattro ore.

I vapori condensati si raccoglievano in una bottiglia fiorentina.

Le rese furono soddisfacenti: si mantennero intorno all' 1 % pei rami in tutte le epoche, crescendo invece per le foglie da 1 a un massimo del 3 % all'epoca della fioritura. I fiori diedero una resa del 3,75 %.

Dobbiamo però notare che questi dati non sono assoluti, porchè l'estrazione veniva eseguita a Cagliari, dopo che il materiale aveva fatto un viaggio di qualche giorno, disseccandosi più o meno.

Potemmo raccogliere, complessivamente, circa dieci litri di essenza.

Frazionamento della essenza.

L'essenza integrale, proveniente dalla distillazione delle foglie, fu seccata su solfato sodico, poi sottoposta a distillazione frazionata nel vuoto.

L'apparecchio che costruimmo e che ci servì allo scopo, venne illustrato nella Gazzetta chimica, ed in questi Rendiconti.

Dato che l'essenza è fortemente attiva sul piano della luce polarizzata, ci servimmo come guida, nel frazionamento dell'essenza, più del potere rotatorio che della temperatura di ebullizione, la quale, in ispecie per le prime frazioni, non varia grandemente.

La deflemmazione venne fatta con un apparecchio formato da due Soxlet sovrapposti, ed infine da un tubo a bolle con reticella di platino; ed era quindi attivissima.

Il riscaldamente fu fatto a bagnomaria dapprima con acqua, poi con soluzione satura di sale da cucina, ed infine con un bagno ad olio. La temperatura dei vapori, presa al loro imbocco nel refrigerante, oscillò fra 80° e 90°.

Le frazioni raccolte furono 17; poi dal residuo non distillato si ottenne in corrente di vapore altra parte volatile che si raccolse in due frazioni più dense e meno scorrevoli (nn. 18-19), ed un residuo pastoso di forte odore pungente, aromatico.

Nelle frazioni distillate nel vuoto la densità oscilla fra 0,8519 e 0,8558, per salire invece, in quelle distillate dal residuo in corrente di vapore, fino a 0,9162.

Il potere rotatorio specifico va da 53°,37 a 19°,15 per l'ultima frazione distillata nel vuoto, e da 14°,81 a 8°,58 per le frazioni liquide distillate in corrente di vapore.

L'indice di rifrazione va da 1,4782 a 1,4860.

Costanti chimiche delle frazioni ed analisi elementare.

Per avere un'idea delle variazioni delle composizioni delle diverse frazioni dell'essenza, si determinarono, di queste, le costanti chimico-fisiche e si fecero le analisi elementari. I risultati sono riuniti nel seguente quadro:

N.	Quantità in cmc.	*Nd*	α_a +	Densità a 15	Compos. centes. C %	Compos. centes. H %	Acidità libera	Indice di saponificazione	Idem dopo acetilazione	Alcool libero $C_{10}H_{18}O$	Alcool totale	Etere (acetato)
Essenza	Foglie	1,4810	30,61	0,8507	—	—	0,62	6,99	23,33	4,30	6,50	2,45
»	Rami	1,4843	27,93	0,8521	—	—	2,61	12,94	40,32	6,12	11,18	4,55
»	Fiori	1,4806	33,41	0,8543	—	—	1,99	10,34	25,00	2,90	6,88	3,6
»	Semi	1,4851	27,76	0,9010	—	—	10,64	19,70	65,69	5,15	18,00	6,90
1ª	190	1,4783	53,37	0,8520	87,33	12	2,408	5,79	33,60	7,20	9,25	1,90
2ª	160	1,4806	49,47	0,8573	—	—	—	—	—	—	—	—
3ª	190	1,4791	49,92	0,8509	—	—	—	—	—	—	—	—
4ª	190	1,4712	48,32	0,8510	87,12	11,91	1,03	2,07	18.95	3,80	5,20	0,70
5ª	190	1,4811	43,12	0,8506	—	—	—	—	—	—	—	—
6ª	90	1,4840	39,07	0,8532	—	—	—	—	—	—	—	—
7ª	250	1,4837	40,99	0,8548	—	—	—	—	—	—	—	—
8ª	400	1,4850	39,94	0,8535	86,16	12,58	5,9	6,06	35,72	6,60	9,80	2,10
9ª	200	1,4826	39,11	0,8516	—	—	—	—	—	—	—	—
10ª	150	1,4828	31,22	0,8523	—	—	—	—	—	—	—	—
11ª	800	1,4836	35,09	0,8523	—	—	—	—	—	—	—	—
12ª	300	1,4843	30,01	0,8512	87,05	12,09	2,00	3,6	22,40	6,30	6,20	1'25
13ª	200	1,4850	27,45	0,8515	—	—	—	—	—	—	—	—
14ª	350	1,4874	25,74	0,8544	—	—	—	—	—	—	—	—
15ª	170	1,4850	24,89	0,8517	—	—	—	—	—	—	—	—
16ª	170	1,4873	25,98	0,8572	—	—	—	—	—	—	—	—
17ª	190	1,4849	19,15	0,8558	86,25	12,37	1,69	4,89	18,78	3,40	5,10	1,70
18ª	250	1,4766	14,81	0,8950	—	—	3,2	48,50	88,62	10,47	24,35	16,95
19ª	40	1,4696	8,59	0,9162	—	—	5,2	99,63	170,24	18,05	46,90	34,85

Nota. — *Nd* è media dei risultati ottenuti con due apparecchi diversi. L'acidità, l'indice di saponificazione, sono espresse in mgr. di KOH necessarii per 1 cm. di essenza: sono media di più determinazioni.

Dal quadro qui riportato, si vede che, non ostante la notevolissima variazione del potere rotatorio, gli altri valori si mantengono approssimativa-

mente costanti: così la densità, l'indice di rifrazione, che indica, insieme con le analisi elementari, la presenza di molto terpene a due doppî legami. Dalle costanti chimiche e dalle analisi, si deduce che in tutte le 17 frazioni si ha una piccola quantità di acido libero, come pure di etere e di alcool, difficili da separare per via fisica. Le qantità di acido e di etere ed alcool, variano di pari passo nelle diciassette frazioni, assumendo un valore massimo, che pure è piccolo, verso la ottava frazione.

L'acido, l'alcool e l'etere, si accumulano invece nelle due ultime frazioni distillate in corrente di vapore, cioè nel residuo.

È da notare che nelle due ultime frazioni, mentre sono piccoli il potere rotatorio e l'indice di rifrazione, è maggiore la densità: ciò che indica la presenza di acidi, eteri ed alcool poco attivi otticamente, o levogiri.

Botanica. — *Malattie causate da bacteri nelle Orchidee* (1). Nota preliminare del dott. G. L. Pavarino, presentata dal Socio G. Briosi.

Nell'intraprendere lo studio di foglie ammalate di Orchidee, ho potuto constatare che — mentre sono note molte malattie dovute a micromiceti — non vennero studiate che in via d'eccezione quelle di natura batterica, sebbene queste ultime vadano diffondendosi nelle serre dei nostri stabilimenti botanici e di floricoltura, dove trovano condizioni favorevoli di sviluppo.

Giorgio Massee (2) descrisse « la malattia delle macchie nere » attribuendola dapprima alla *Plasmodiophora Orchidis*, ma in seguito constatò non essere essa di natura parassitaria.

Anche il Potter (3) studiò una malattia che si manifestava con macchie vesciculiformi e che credette dovuta a batteri, ma le esperienze d'infezione diedero risultati negativi. Ad ogni modo questa malattia sarebbe diversa da quella delle macchie descritta dal Massee.

Il Peglion (4) ha isolato, da piante di *Oncidium*, un microrganismo che egli chiamò *Bacterium Oncidii* e di esso afferma d'avere constatata l'azione patogenica con la riproduzione artificiale della malattia.

(1) Questo lavoro è stato eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia e verrà pubblicato in esteso illustrandolo con figure negli Atti dell'Istituto medesimo.

(2) Massee George, *The Spot Disease of Orchids* (Ann. of Bot., vol. IX. n. XXX, sept. 1895. Cit. Zeitschr. f. Pflanzenkr., 1896, S. 226).

(3) Polter M. C., *Leaf-spot of Odontoglossum Uroskinneri* (Centralbl. f. Bakt. u. Par., Band 24, pag. 554, 1909),

(4) V. Peglion, *Bacteriosi delle foglie di Oncidium* sp. (Centralbl. f. Bakt. u. Par. Band 5, pag. 33, 1889).

Le ricerche, che riguardano la presente Nota, vennero fatte da me sopra foglie di *Cattleya Warneri* e di *C. Harrisoniae* — cosparse di macchie brune e di escrescenze rugginose — foglie inviate per studio a questo Laboratorio crittogamico dall'avv. Boccardo di Roma, distintissimo coltivatore di Orchidee.

Bacterium Cattleyae n. sp.

Non avendo riscontrato nei tessuti delle macchie delle foglie suddette traccie di *micelio* e trovato invece numerosi microrganismi, ho fatto delle seminagioni nei diversi mezzi nutritivi con pezzetti di foglie e di pseudobulbi, lavandoli prima con acqua e sapone e poscia disinfettandoli con soluzione al millesimo di sublimato corrosivo, ed in fine passandoli in acqua distillata sterile e successivamente in alcool ed etere.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo si presenta in forme diverse a seconda dell'età della coltura; dapprima assume forme ovali, a diametri quasi uguali, ed allo stato adulto assume la forma di corti bastoncini ad estremità arrotondate, della lunghezza di 2-4 μ e dello spessore di 0,4-0,6, con tendenza a disporsi in cumoli irregolari. Si riproduce per spore che si formano nel centro del bacterio e che si mettono in libertà lasciando uno spazio incoloro.

Non resiste al Gram, ma si colora bene a freddo coi colori basici di anilina e specialmente col violetto di genziana. Riguardo all'ossigeno il microrganismo è aerobio.

Colture in agar. — Nella coltura *a striscio* si forma una patina poco rilevata e poco lucida che si estende sulla superficie libera, assumendo con l'età l'aspetto di zigrino di color biancastro.

Per *infissione* si sviluppa un fittone degradante, circondato da nubecole, che alla superficie si estende formando una patina poco rilevata di color biancastro.

Colture in gelatina. — Per *infissione* si forma un fittone degradante a contorno seghettato. Col progredire della coltura, tutta la superficie è ricoperta da patina, senza fusione della gelatina.

Coltura in brodo. — Si forma alla superficie una patina sottile e resistente che si deposita al fondo con abbondante deposito fioccoso e biancastro.

Riproduzione artificiale della malattia. — Ho fatto delle prove di infezione su piante sane di *Cattleya Warneri* e *C. Harrisoniae* dell'Orto Botanico, sia bagnandone le parti col brodo di coltura pura, dopo aver fatto delle incisioni con coltello sterilizzato, sia ricorrendo alle inoculazioni sottoepidermiche nelle foglie e nei pseudobulbi ed in ogni caso ho ottenuto di riprodurre le macchie caratteristiche di cui talune sviluppandosi fortemente diedero alla malattia caratteri ancora maggiori di quelli sviluppatisi per infezione naturale.

Anche nelle serre del nostro Orto Botanico dove vi è una ricca collezione di Orchidee, ho trovato parecchie specie, cosparse di macchie sulle foglie e sui pseudobulbi, che ho sottoposto a ricerche dalle quali ho ottenuto i risultati seguenti.

Dopo essermi accertato della mancanza di micelio nel tessuto alterato delle macchie, ho allestito delle colture con pezzetti di tessuto ammalato, disinfettandoli prima col metodo già indicato.

Bacillus Pollacii n. sp.

Dalle foglie di *Odontoglossum citrosmum* (con macchie nere di forma irregolare e più o meno allungate e depresse) ho isolato un microrganismo che presenta i seguenti caratteri.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Bacilli grossi e tozzi con l'estremità arrotondate, di cui taluni sono diritti, altri leggermente incurvati, della lunghezza di 8-10 μ, e dello spessore di circa un μ, senza speciale disposizione. Il microrganismo si moltiplica per spore e si colora bene a freddo coi colori basici di anilina. Non resiste al Gram. Si sviluppa assai bene in presenza di ossigeno e nei diversi terreni nutritivi.

Colture in agar. — Nella coltura *a striscio* si ha formazione abbastanza rapida di una patina rugosa, poco lucente, con riflessi verdicini, diffondentesi su tutta la superficie libera. Per infissione si ha sviluppo scarso di un fittone degradante e circondato da tenuissime nubecole.

Colture in gelatina. — Il microrganismo si sviluppa assai più rapidamente che nell'agar formando una coppa di fusione che progredisce fino a che la maggior parte della gelatina resta fusa.

Alla superficie si forma una tenue pellicola che si distacca producendo un deposito fioccoso che agitando si solleva intorbidando la gelatina fusa la quale assume dei riflessi verdognoli.

Coltura in brodo. — Si forma alla superficie una pellicola piuttosto spessa che si distacca e si deposita formando un deposito fioccoso biancastro. Agitando il liquido si intorbida ed assume un colore giallastro.

Riproduzione artificiale della malattia, — Ho potuto infettare delle foglie sane soltanto col praticare delle inoculazioni sotto epidermiche, ma le macchie riprodotte sono assai somiglianti a quelle formatisi per infezione naturale.

Bacterium Krameriani n. sp. (1).

Sulle foglie dell'*Oncidium Kramerianum* la malatiia si manifesta con macchie di color ruggine che si estendono ai pseudobulbi che abbruniscono e seccano.

(1) Il microrganismo da me isolato non si può confondere con quello di Peglion designato col nome di *Bacterium Oncidii* che ha caratteri morfologici e culturali differenti.

Con pezzetti di foglie e di pseudobulbi ammalati ho isolato un microrganismo che ha i seguenti caratteri.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo si presenta sotto forma di bastoncini corti, tozzi, ad estremità nettamente tondeggianti della lunghezza di 2-3 μ e della grossezza di 0,6-0,8.

Si riproduce per spore e si presenta isolato od appaiato, ma senza disposizione tipica costante. Si colora bene a freddo coi colori basici di anilina e col violetto di genziana. Gram negativo.

Colture in agar. — Nella coltura *a striscio* si fa formazione di patina discretamente rilevata, irregolare, di aspetto granuloso e con riflessi verdastri. Per infissione si sviluppa un piccolo fittone con accrescimento alquanto lento e patina grigiastra poco rilevata alla superficie.

Colture in gelatina. — Si sviluppa un fittone sottile, degradante con formazione di *coppa di fusione* che si allarga rapidamente. Alla superficie si forma una patina sottile che man mano si deposita formando un precipitato fioccoso in fondo alla gelatina fusa che assume dei riflessi giallo-verdognoli.

Coltura in brodo. — Si forma una patina irregolare alla superficie con formazione di un tenue deposito. Agitando, il liquido si intorbida assumendo dei riflessi giallo-verdastri.

Riproduzione artificiale della malattia. — Anche in questo caso ho potuto riprodurre la malattia con relative macchie brunastre, praticando inoculazioni sotto ipodermiche nelle foglie sane.

Bacillus Farnetianus n. sp.

Da esemplari ammalati di *Oncidium Ornithorincum* e di *Cattleya crispa* (le cui foglie ed i pseudobulbi sono cosparsi di macchie aride e brunastre), ho isolato, mediante colture, un microrganismo che presenta gli stessi caratteri morfologici e culturali.

Aspetto microscopico e colorabilità. — Il microrganismo è un bacillo con estremità arrotondate e grandezza variabile che negli adulti arriva a 15 μ circa di lunghezza ed a 0,8 ad 1 di spessore. Parecchi elementi si uniscono formando dei filamenti di notevole lunghezza, nei quali però si possono sempre distinguere i costituenti. Il bacillo è incompletamente resistente al Gram.

Colture in agar. — *Per striscio* si ha sviluppo di una patina poco rilevata a margine irregolare sinuoso e poco lucente con riflessi iridescenti che si estendono a quasi tutta la superficie libera.

Per *infissione* si sviluppa un fittone poco abbondante con formazione alla superficie di una patina abbastanza spessa, lucente e grigiastra.

Colture in gelatina. — Si sviluppa un fittone con relativa *coppa di fusione* che si allarga rapidamente. Alla superficie si forma una pelli-

cola che si distacca producendo un precipitato biancastro ol limite di fusione della gelatina, che assume in alto dei riflessi verdastri.

Coltura in brodo. — Alla superficie si sviluppa una patina sottile che si distacca formando un deposito biancastro che agitando si solleva producendo un intorbidamento diffuso. Anche nel brodo la coltura assume dei riflessi verdicci.

Riproduzione artificiale della malattia. — Praticando inoculazioni sotto epidermiche ho riprodotto la malattia con relative macchie sui pseudobulbi e nelle foglie carnose della *Clattleya crispa*.

Per l'*Oncidium Ornithorincum* ho dovuto ripetere le inoculazioni per ottenere l'infezione e le macchie, le quali si svilupparono assai meglio sui pseudobulbi che nel parenchima sottile delle foglie.

***

Coi procedimenti sopra descritti sono riuscito ad isolare dai tessuti alterati i microrganismi delle diverse malattie che ho riprodotto nelle corrispondenti Orchidee sane, ottenendo le stesse alterazioni esterne ed anatomiche sviluppatesi per infezione naturale.

Servendomi dei tessuti alterati, in seguito alle inoculazioni, ho ripetuto le singole colture per constatare l'identità dei caratteri morfologici e culturali dei microrganismi specifici, corrispondenti a quelli già precedentemente descritti.

E. M.